Die bromierten Paraoxybenzoesäuren und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

C. H. v. Hoessle,

Assistent an der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

GÖRLITZ.

Druck von Ottomar Vierling Nachf. (Eugen Munde).

1893.

Referent: Herr Professor Dr. MICHAELIS.

Dem

Andenken seines lieben Vaters

gewidmet

vom Verfasser.

Nach den Angaben von Hlasiwetz und Barth[1]) ist die Bromierung der Paraoxybenzoesäure nicht direkt durchführbar, weil auf Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Paraoxybenzoesäure in der Kälte Tribromphenol als flockiger, weisser Niederschlag erhalten wird. Es ist also die Einwirkung von Brom auf diese Säure eine so heftige, dass Zerstörung der Verbindung eintritt, indem die Carboxylgruppe Abspaltung erleidet. Der Prozess spielt sich nach folgender Gleichung ab:

$$C_7 H_6 O_3 + 6 Br = C_6 H_2 Br_3 OH + 3 HBr + CO_2$$

Ausser Hlasiwetz und Barth haben sich mit der Bromierung der Paraoxybenzoesäure noch Balbiano[2]) und Alessi[3]) beschäftigt, welche letzteren die Dibromparaoxybenzoesäure auf indirektem Wege, nämlich ausgehend von der Anissäure erhalten haben.

Später ist nun zuerst von Hähle[4]) im Laboratorium der Dresdener Technischen Hochschule nachgewiesen worden, dass die Behauptung von Hlasiwetz und Barth auf einer unvollkommenen Beobachtung beruht, indem ihm die Bromierung der Paraoxybenzoesäure in Eisessig- oder alkalischer Lösung gelungen war.

Da über die Monobrom- und Dibromparaoxybenzoesäure nähere Untersuchungen nicht vorliegen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrat Schmitt den Bromierungsprozess weiter studiert, wobei es sich zunächst

---

[1]) Ann. 134. 276.
[2]) Gaz. Chim. 13. 69.
[3]) Gaz. Chim. 15. 243.
[4]) D. R. P. 12. 60637.

um die direkte Einführung von 2 Atomen Brom in die Paraoxybenzoesäure handelte.

Im Nachfolgenden möchte ich daher die Bromierung der Paraoxybenzoesäure und die Untersuchung der Bromsäuren in Estern und Salzen, sowie einige Reaktionen, denen die beiden Säuren unterworfen werden können, behandeln.

Bromierung der Paraoxybenzoesäure in Eisessiglösung.

Da in wässriger Lösung die Darstellung der Bromparaoxybenzoesäuren auf direktem Wege nicht gelingt, sondern nur bei Anwendung der Paraoxybenzoesäureester oder Anissäureester, ist von Hähle Eisessig als Lösungsmittel angewendet worden, wobei er die Monobromparaoxybenzoesäure erhalten hat. Die Dibromverbindung stellt er unter Anwendung alkalischer Lösung aus den Paraoxybenzoesäurealkylestern dar.

Einfacher gestaltet sich aber die Darstellung dieser Säure, wenn man ebenfalls den direkten Weg einschlägt; denn auch bei Einführung von 2 Atomen Brom in die Paraoxybenzoesäure nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 2\,Br_2 = C_6H_2\begin{cases}OH\\COOH\\Br_2\end{cases} + 2\,HBr$$

bleibt die Carboxylgruppe erhalten, und selbst bei Anwendung überschüssigen Broms tritt keine Bildung von Tribromphenol ein. Deshalb habe ich auch die Bromierung der Paraoxybenzoesäure ohne jedes Lösungsmittel durchführen können. Äusserst schwierig ist es überhaupt, sobald man die Gegenwart von Wasser ausschliesst, eine über die Dibromsäure hinausgehende Einwirkung des Broms zu erzielen. In dieser Hinsicht habe ich Versuche angestellt, welche die Darstellung einer Tribromparaoxybenzoesäure bezweckten.

Dieselben haben aber nicht den gewünschten Erfolg gehabt, was aus später zu erwähnenden, theoretischen Gründen nicht Wunder nehmen kann.

Bromierung der Paraoxybenzoesäure ohne jedes Lösungsmittel.

Die Versuche, welche über die direkte Einwirkung von Brom auf trockne Paraoxybenzoesäure angestellt wurden, bestätigen die Annahme, dass zur Bildung von Tribromphenol die Gegenwart von Wasser Bedingung ist.

In einem Kolben wurde eine gewogene Menge Paraoxybenzoesäure mit der entsprechenden, für Dibromparaoxybenzoesäure berechneten Menge Brom übergossen. Es trat alsbald eine ziemlich lebhafte Reaktion unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein, die aber schnell nachliess und durch Erwärmen unterstützt werden musste.

Der Prozess verläuft in 2 Phasen:

Unter Wärmeentwickelung wird zunächst neben wenig Dibromsäure in der Hauptsache die Monobromverbindung gebildet:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + Br_2 = C_6H_3\begin{cases}Br\\OH\\COOH\end{cases} + HBr$$

Unterstützt man die Reaktion durch Wärmezufuhr, so geht die Bildung von Dibromparaoxybenzoesäure vor sich:

$$\text{II.}\quad C_6H_3\begin{cases}Br\\OH\\COOH\end{cases} + Br_2 = C_6H_2\begin{cases}Br_2\\OH\\COOH\end{cases} + HBr$$

Das Erwärmen wird solange fortgesetzt bis keine Brom-dämpfe mehr zu bemerken sind. Vortheilhaft ist die Anwendung eines kleinen Überschusses an Brom, da Verluste beim Erwärmen schwer zu vermeiden sind.

Bei allen in dieser Richtung angestellten Versuchen wurde niemals die Bildung von Tribromphenol beobachtet; vielmehr entsprach das Reaktionsprodukt genau der Dibromparaoxybenzoesäure, mit dem genauen Schmelzpunkt 266° C. — Diese Methode zur Darstellung der Bromparaoxybenzoesäuren ist nur für die Dibromsäure zu empfehlen. — Bei der Monoverbindung hat die Verteilung der Reaktionsmassen einige Schwierigkeit, und es ist auch eine gleichzeitige Bildung von Dibromparaoxybenzoesäure schwer zu vermeiden.

Um nun die umständliche Trennung der beiden Säuren zu umgehen, habe ich für die Gewinnung des Rohmaterials für die vorliegenden Untersuchungen auch stets Eisessiglösung verwendet.

I.

Monobromparaoxybenzoesäure.

Zur Darstellung der Monobromparaoxybenzoesäure trägt man die berechnete Menge Brom in eine Lösung von Paraoxybenzoesäure in Eisessig ein, oder besser noch man saugt mit Hülfe der Luftpumpe Bromdämpfe durch die Lösung der zu bromierenden Säure. Eine recht allmälige Einführung des Broms ist nämlich geboten, weil andernfalls gleichzeitig Dibromparaoxybenzoesäure gebildet wird. Übrigens ist die Trennung beider Verbindungen mit Schwierigkeiten verknüpft und durch gewöhnliches Umkrystallisieren kaum zu erreichen. — Nach dem Eintragen des Broms wird circa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch alles Brom in Reaktion gebracht wird. Die Ausscheidung der Monobromparaoxybenzoesäure aus der Eisessiglösung geschieht alsdann durch Ausfällen mit Wasser.

Wenn man vor dieser Operation das Erwärmen unterlässt, so ist beim Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser die Bedingung für Tribromphenolbildung geschaffen, nämlich: Wirkung von freiem Brom auf Paraoxybenzoesäure in Gegenwart von Wasser.[1])

Durch Umkrystallisieren der gefällten Säure aus verdünntem Alkohol habe ich dieselbe rein erhalten und zwar in Form kurzer, einheitlicher Nadeln, welche sich bei der Krystallisation fächerartig gruppieren.

Die Brombestimmung lieferte folgende Werthe:

I. 0,33155 g Substanz enthielten:
0,1232 g Brom (aus AgBr + Ag berechnet).

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_5 Br O_3$	
36,87 % Br	37,18 % Br.

[1]) Hlasiwetz u. Barth. Ann. 134. 276.

II. 0,2273 gr. Substanz gaben 0,1964 g Ag Br

Berechnet:	Gefunden:
36,87 % Br	36,77 % Br.

Die Monobromparaoxybenzoesäure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, sowie in Eisessig; schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, etwas leichter löslich in heissem Wasser. Aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure erhält man, ebenso wie aus Wasser nur sehr wenig ausgebildete Krystalle.

Die Lösungen von Bleisalzen erzeugen mit der verdünnten alkoholischen Lösung von Monobromparaoxybenzoesäure einen weissen, unlöslichen Niederschlag.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung. Die Säure ist mit geringer Zersetzung unter vermindertem Druck sublimierbar. — Schmelzp. 167 °.

Ausbeutebestimmung:

10 gr Paraoxybenzoesäure gaben mit 11 gr Brom 12 gr reine Bromverbindung, entsprechend einer Ausbeute von 80 % der Theorie.

Salze der Monobromparaoxybenzoesäure.

Es wurden dargestellt und untersucht das Ammonsalz, Silber- und Bleisalz.

Zur Herstellung dieser Salze ging ich vom Ammoniumsalz aus, welches ich erhielt, indem ich die freie Säure in überschüssigem Ammoniak löste und auf dem Wasserbade diesen Überschuss verjagte. In Lösung besteht dann ein basisches Ammonsalz von der Formel:

$$C_6 H_3 \begin{cases} Br \\ O\,NH_4 \\ COO\,NH_4 \end{cases}$$

was ich durch Überführung in das entsprechende Silbersalz bewiesen habe.

In trocknem Zustande giebt es sehr leicht Ammoniak ab und bildet das neutrale Salz:

$$C_6 H_3 \begin{cases} Br \\ OH \\ COO\,NH_4 \end{cases}$$

Dieser Unbeständigkeit halber habe ich von einer Analyse abgesehen. Es wurde dieses Salz zur Herstellung des basischen Silbersalzes weiter verwendet.

Ich will hier bemerken, dass die Paraoxybenzoesäure nicht befähigt ist, derartige Phenolate zu bilden, wie es die Monobromverbindung und natürlich in noch höherem Grade die Dibromsäure vermag. Jedoch ähnliche Verbindungen, wie die hier zu behandelnden, z. B. Jod- oder Nitro-, besonders Dijod- und Dinitroverbindungen der Paraoxybenzoesäure sind infolge des säurebildenden Einflusses der eingetretenen elektronegativen Gruppen ebenfalls dazu befähigt.

1) Neutrales Silbersalz der Monobromparaoxybenzoesäure.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\OH\\COO\,Ag\end{cases}$$

Es wird erhalten, wenn man kohlensaures Silber oder Silberoxyd in der Säure löst, was durch längeres Kochen in wässriger Suspension gelingt. Durch seine Löslichkeit im Wasser und Alkohol unterscheidet es sich vom entsprechenden Silbersalz der Dibromparaoxybenzoesäure, worauf sich, wenn nötig, eine Trennungsmethode beider Säuren gründen liesse. Es zeichnet sich ferner durch seine grosse Unbeständigkeit bei der Einwirkung des Lichts aus, so dass es schwierig ist, ein reines Produkt zu erhalten.

2) Basisches Silbersalz der Monobromparaoxybenzoesäure.

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\O\,Ag\\COO\,Ag\end{cases}$$

Interessanter als das neutrale ist dieses basische Silbersalz der Monobromsäure, weil seine Existenz eine durch den Eintritt des Broms hervorgerufene Veränderung im Charakter der Paraoxybenzoesäure, nämlich eine Erhöhung der Acidität, anzeigt.

Dieses Salz fällt als weisser Niederschlag beim Zusatz von Silbernitratlösung zur Lösung des basischen Ammonsalzes aus. Es ist vollkommen unlöslich in Wasser, in Alkohol und Äther, leicht löslich in Ammoniak. – Gegen die Einwirkung des Lichts ist es ebenfalls wenig beständig, indem beim Aufkochen der Suspension dieses Salzes im Wasser ein augenblicklicher Farbenwechsel von Weiss nach Grau und Rotbraun eintritt, der sich in höchst unangenehmer Weise bei der Reinigung des Salzes geltend macht.

Analyse:

0,2607 g Substanz gaben
0,2274 g Ag Br

Berechnet für $C_7 H_3 Br O_3 Ag_2$:	Gefunden:
50,11 % Ag	50,07 % Ag.

3) **Bleisalz der Monobromparaoxybenzoesäure:**

$$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} Br \\ COO \\ O \end{matrix} \right\} Pb \Bigg\} Pb$$
$$C_6 H_3 \left\{ \begin{matrix} O \\ COO \\ Br \end{matrix} \right\}$$

Das Bleisalz stellt ebenfalls ein amorphes, weisses Pulver dar, welches als schwerer Niederschlag auf Zusatz von Bleinitrat- oder Bleiacetatlösung zur Lösung des Ammonsalzes ausfällt. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther, sowie in verdünnten Säuren unlöslich. — Durch Auswaschen mit heissem Wasser erhielt ich das Salz analysenrein.

Analyse:

0,22680 g Substanz gaben:
0,16170 g $Pb SO_4$

Berechnet für: $C_7 H_3 Br O_3 Pb$	Gefunden:
48,93 % Pb	48,64 % Pb.

Ester der Monobromparaoxybenzoesäure.

Ich will zunächst einige allgemeine Bemerkungen vorausschicken, welche sich auf die Darstellung von Estern beider Bromsäuren beziehen. Dadurch sollen Wiederholungen vermieden werden.

Zur Darstellung von Estern der Bromparaoxybenzoesäuren kann man entweder die Paraoxybenzoesäure erst esterificieren und dann der Einwirkung von Brom unterwerfen oder die bromierten Säuren selbst esterificieren.

Letzteres ist mit Hülfe von Jodalkylen und den Silbersalzen der Bromsäuren auszuführen und giebt auch unter Anwendung der bromierten Paraoxybenzoesäuren mit Alkohol und Schwefelsäure ganz günstige Resultate.

Ester der Paraoxybenzoesäure mit Alkoholradikalen der Fettreihe erhält man sehr einfach, wenn man die Säure in betreffendem Alkohol löst und unter Zugabe von etwa 15% des Alkoholgewichts Schwefelsäure am Rückflusskühler 4 bis 6 Stunden im Sieden erhält. Hierauf wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, wobei sich der Ester ausscheidet, und mit etwas Ammoniumcarbonat zur Entfernung von eventuell noch vorhandener freier Säure behandelt. Diese Ester werden durch Einwirkung von Brom in diejenigen der Bromparaoxybenzoesäuren übergeführt.

Von den Eigenschaften, welche sowohl die Ester der Monobromsäure, als auch diejenigen der Dibromsäure gemeinschaftlich auszeichnen, führe ich folgende an:

Sie sind leicht löslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Wasser als die freien Säuren, unlöslich in Ammoniumcarbonatlösung.

Andrerseits kennzeichnen sie sich scharf als Derivate der Mono- oder Dibromparaoxybenzoesäure in ihrem Verhalten gegenüber Silbernitratlösung. Die Ester der Dibromparaoxybenzoesäure werden aus ihren Lösungen durch Silbernitrat gefällt, die der Monobromsäure zeigen diese Reaktion nicht.

Monobromparaoxybenzoesäureäthylester.

$$C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ Br \\ COOC_2 H_5 \end{cases}$$

Die Darstellung dieses Esters habe ich auf folgende Weise ausgeführt: In die eisessigsaure Lösung des Paraoxybenzoesäureäthylesters wird die abgewogene Menge Brom allmälig, mit Hülfe der Luftpumpe als Bromdampf eingeführt. Hierauf wird solange auf dem Wasserbade erhitzt bis alles Brom gebunden ist und mit Wasser alsdann der Ester gefällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird er gereinigt. Dabei fällt er zunächst immer als Öl aus, welches aber mit grösserer Menge Wasser versetzt, alsbald erstarrt. — Dann zeigt der Monobromparaoxybenzoesäureester kurze, wenig charakteristische Nadeln. — Auch aus concentrierten alkoholischen Lösungen erhielt ich keine besonders schön ausgebildeten Krystalle.

Der Ester ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser. Schmp. 104°.

Die Reindarstellung kann ausser auf dem Wege der Krystallisation auch durch Destillation bewerkstelligt werden. Sdp. 272°.

Brombestimmung:

0,1367 g Substanz gaben 0,1049 g Ag Br.

Berechnet für $C_9 H_9 Br O_3$:	Gefunden:
32,65 % Br	32,50 % Br.

Überführung der Monobromparaoxybenzoesäure in Protocatechusäure durch die Natronschmelze.

Eine grosse Anzahl von Benzoltriderivaten ist schon durch Schmelzen mit Alkalien in Protocatechusäure übergeführt worden. Ich erwähne hier z. B. p-Kresolsulfosäure, o-Kresolsulfosäure, Sulfoanissäure, Sulfo-m-oxybenzoesäure, Bromanissäure, Jodparaoxybenzoesäure und Sulfoparaoxybenzoesäure.

Die Monobromparaoxybenzoesäure wurde von Hähle durch Schmelzen mit Ätznatron in Protocatechusäure übergeführt.

Herrn Dr. Hähle verdanke ich folgende Angaben:

140 g Bromparaoxybenzoesäure werden mit der entsprechenden Menge Natronlauge neutralisiert. In einer Silberschale werden ferner 420 g Ätznatron mit etwas über die Hälfte Wasser geschmolzen und die Temperatur auf 160° gesteigert. Dann wird die Lösung der Säure in Natronlauge in dünnem Strahle in das geschmolzene Ätznatron einlaufen lassen und unter fortwährendem Umrühren die Temperatur auf 200° gesteigert. Bei 200° ist die Reaktion vollendet, die Masse hat eine braunrote Farbe angenommen und ist dünnflüssig geworden. Man lässt etwas erkalten und trägt dann die Schmelze in eine Mischung von 1200 g concentrierter Salzsäure und 1 L Wasser ein, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit Äther.

Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Protocatechusäure als rotbraune Masse, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser, resp. Kochen mit Thierkohle entfärbt und gereinigt werden kann.

Für die Natronschmelze ist allmälige Steigerung der Temperatur von Bedeutung, da alsdann die Protocatechusäure weniger stark gefärbt erhalten wird. Bei zu hohem oder zu rasch gesteigertem Erhitzen tritt andrerseits eine weitergehende Zersetzung, infolge des oxydierenden Einflusses des Alkalis ein, was die Ausbeute unter Umständen stark beeinträchtigen kann.

Die auf diesem Wege dargestellte Protocatechusäure wird zur Gewinnung des Brenzcatechins verwendet.

Überführung von Monobromparaoxybenzoesäure in Bromphenol.

Da es mir bei der Überführung der Monobromparaoxybenzoesäure in Bromphenol vor allen Dingen darauf ankam festzustellen, welches der 3 isomeren Bromphenole bei der Abspaltung der Carboxylgruppe aus dieser Verbindung

resultiert, will ich eine kurze Charakterisierung der bekannten Bromphenole vorausschicken.

1) o-Bromphenol.

Entsteht neben p-Bromphenol beim Bromieren von Phenol.[1])

Es ist bis jetzt aber nur rein erhalten worden aus o-Bromanilin mit HNO_2.[2])

o-Bromphenol ist ein unangenehm, sehr anhaftend riechendes Öl, welches in der Kälte nicht erstarrt. Es giebt mit Kalihydrat geschmolzen, Resorcin und etwas Brenzkatechin. Sdp. 194—195°.

2) m-Bromphenol.

Aus m-Bromanilin mit salpetriger Säure[3]) entstehend, ist eine blättrig krystallinische Substanz, welche beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin und Brenzkatechin liefert. Schmp. 32—33°. Sdp. 236—236,5°.

3) p-Bromphenol.

Entsteht beim Bromieren von Phenol in der Kälte[4]), namentlich in eisessigsaurer Lösung[5]), ferner durch Destillation von (a) m-Bromsalicylsäure mit Kalk[6]) und aus p-Bromanilin mit salpetriger Säure.[7])

Es stellt grosse, alaunähnliche, tetragonale Krystalle dar, welche bei 63—64° schmelzen, Sdp. 235—236°, ist leicht löslich in Alkohol und Äther, Chloroform und Eisessig. Es giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin.

So sind also die 3 Bromphenole in ihren Eigenschaften scharf von einander unterschieden, und besonders gilt dies von der Orthoverbindung gegenüber den beiden anderen. Das aus der Monobromparaoxybenzoesäure erhaltene Bromphenol zeigt die Eigenschaften des o-Bromphenols vollkommen. Ich habe seine Identität ausserdem dadurch nachgewiesen, dass ich es durch Einwirkung von Salpetersäure in das

---

[1]) Hübner, Brenken B. 6. 171.
[2]) Fittig, Mager B. 8. 362.
[3]) Fittig, Mager B. 8. 364.
[4]) Körner, Ann. 137. 200.
[5]) Hübner, Brenken B. 6. 171.
[6]) Cahours, Ann. 52. 338.
[7]) Fittig, Mager B. 7. 1176.

bekannte, von Körner[1]) dargestellte Dinitrobromphenol ($Br : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$) überführte.

Darstellung des o-Bromphenols aus Monobromparaoxybenzoesäure.

Die Darstellung aus der Monobromparaoxybenzoesäure führte ich zunächst durch Destillation mit Kalk aus:

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\OH\\COOH\end{cases} + CaO = C_6H_4\begin{cases}OH\\Br\end{cases} + CaCO_3$$

Monobromparaoxybenzoesäure wurde mit etwas mehr als der theoretisch erforderlichen Kalkmenge durch Zusammenreiben gut gemischt und der Destillation unterworfen. Als Destillat erhielt ich ein schwach gelb gefärbtes Öl, von höchst unangenehmem Geruch und konnte daraus durch Rectification reines o-Bromphenol vom Sdp. 195° isolieren.

Eine noch bessere Abspaltung der CO_2 aus der Monobromparaoxybenzoesäure erzielte ich später, indem ich diese Säure mit Wasser im Rohr auf 180° erhitzte.

Die Reinigung des o-Bromphenols führte ich dann aus, indem ich das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen destillierte.

II.

Dibromparaoxybenzoesäure.

$$C_6H_2\begin{cases}Br_2\\OH\\COOH\end{cases}$$

Viel leichter als die Darstellung der Monobromsäure gestaltet sich diejenige der Dibromparaoxybenzoesäure, weil keine zu weit gehende Einwirkung von Brom zu befürchten ist, und ausserdem Mittel geboten sind, alle als Zwischenprodukt gebildete Monobromsäure in die Dibromverbindung überzuführen.

[1]) J. 1875. 337.

Dibromparaoxybenzoesäure war bisher auf folgende Weise erhalten worden:

1) Destillation von Dibromanissaurem Natrium mit Kalk,[1])

2) aus Dibromanissäure mit Jodwasserstoffsäure.[2])

Bei weitem einfacher ist nun folgende, durch direktes Bromieren der Paraoxybenzoesäure zu bewirkende Darstellung:

Paraoxybenzoesäure wird in Eisessig gelöst und dazu die berechnete Brommenge oder ein kleiner Überschuss von Brom gebracht. Nun wird auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich in dem Maasse als die Bildung der Dibromverbindung vor sich geht, lange, nadelförmige Krystalle ausscheiden. Diese werden abfiltriert und getrocknet. Die Mutterlauge, welche noch Dibromsäure enthält, wird bis zum völligen Verschwinden des Broms gekocht und dann mit Wasser die Säure gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der Bromierungsprozess verläuft quantitativ und liefert vollkommen reines Produkt.

Analyse:

0,6175 g Substanz gaben:

0,0807 g H_2O und 0,64685 g CO_2

Berechnet für: $C_7H_4O_3Br_2$	Gefunden:
1,35 % H	1,45 % H
28,35 % C	28,56 % C

Brombestimmung:

0,38900 g Substanz enthielten:

0,21355 g Br (aus Ag + Ag Br berechnet).

Berechnet:	Gefunden:
54,05 % Br	53,73 % Br.

Dibromparaoxybenzoesäure krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen, sehr langen, seidenglänzenden Nadeln; ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol

---

[1]) Balbiano. Gaz. Chim. 13. 69.

[2]) Alessi. Gaz. Chim. 15. 243.

und Äther. — Die alkoholische Lösung giebt mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche Niederschläge, von denen besonders charakteristisch derjenige mit Eisenchlorid ist. Versetzt man die verdünnte alkoholische Lösung der Dibromsäure damit, so entsteht ein roter Niederschlag vom Eisensalz, der sich in starken Säuren unter Zersetzung desselben auflöst. — Bleiacetat erzeugt einen weissen Niederschlag, ebenso Silbernitrat. Dibromparaoxybenzoesäure lässt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren, da sie schon beim Schmelzen teilweise CO_2 abspaltet und dabei ein Dibromphenol bildet. Schmp. 266°.

Salze der Dibromparaoxybenzoesäure.

Es wurden dargestellt und untersucht Ammonsalz, neutrales, sowie basisches Silbersalz und Bleisalz.

Das Ammonsalz wurde analog dem der Monobromsäure gewonnen und als Ausgangsmaterial für das Silber und Bleisalz verwendet.

1) Neutrales Silbersalz.

$$C_6 H_2 \begin{cases} Br_2 \\ OH \\ COO\ Ag \end{cases}$$

Es stellt den weissen, etwas voluminösen Niederschlag dar, welcher entsteht, wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Silbernitrat fällt. — Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther und zeichnet sich durch grosse Lichtbeständigkeit aus. Durch Auswaschen mit verdünntem, heissen Alkohol wurde es gereinigt. — Unter der Einwirkung von Jodäthyl geht es in den Dibromparaoxybenzoesäureäthylester über, wodurch erwiesen ist, dass ihm die oben gegebene Constitution zukommt.

Analyse:

0,34195 g Substanz gaben:

0,1588 g Ag Br

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_3 O_3 Br_2 Ag$	
26,77 % Ag	26,67 % Ag.

2) Basisches Silbersalz.

$$C_6 H_2 \begin{cases} Br_2 \\ O\,Ag \\ COO\,Ag \end{cases}$$

Es wird erhalten durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des basischen Ammonsalzes und fällt dabei als weisser, schwerer Niederschlag aus, der unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Ammoniak ist. Das basische Silbersalz der Dibromparaoxybenzoesäure ist im feuchten Zustande empfindlich gegen die Einwirkung des Lichts, indem es sich dabei schwach bräunt, während es getrocknet, wenn es vorher gut vor Licht geschützt wurde, ziemlich beständig ist. Dadurch unterscheidet es sich vom basischen Silbersalz der Monobromsäure.

Analyse:

a) 0,27155 g Substanz gaben:
0,1992 g Ag Br

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_2 Br_2 O_3 Ag_2$	
42,35 % Ag	42,15 % Ag

b) 0,29195 g Substanz gaben:
0,21405 g Ag Br

Berechnet:	Gefunden:
42,35 % Ag	42,12 % Ag.

3) Bleisalz der Dibromparaoxybenzoesäure.

$$\left.\begin{array}{l} C_6 H_2 \begin{cases} Br_2 \\ COO \\ O \\ O \end{cases} \\ C_6 H_2 \begin{cases} Pb \\ COO \\ Br_2 \end{cases} \end{array}\right\} Pb$$

Dieses Salz fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Bleiacetatlösung zur Lösung des Ammonsalzes aus. Infolge seines hohen specifischen Gewichts setzt es sich rasch

ab und kann durch Dekantieren am besten gereinigt werden. Ein Lösungsmittel für dieses Salz konnte ich nicht finden.

Analyse:

a) 0,425 g Substanz gaben:
0,2552 g $PbSO_4$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_2 Br_2 O_3 Pb$	
41,20 % Pb	40,96 % Pb

b) 0,3247 g Substanz gaben:
0,1975 g $PbSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
41,20 % Pb	41,46 % Pb.

Dibromparaoxybenzoesäureäthylester.

$$C_6 H_2 \begin{cases} Br_2 \\ OH \\ COO\ C_2 H_5 \end{cases}$$

Darstellung: Paraoxybenzoesäureäthylester wird in Eisessiglösung mit der berechneten Brommenge gekocht bis alles Brom gebunden ist; das Reaktionsprodukt hierauf in Wasser gegossen, wobei der Ester als weisser Niederschlag ausfällt. Zur Entfernung von Spuren freier Säure wird er mit etwas Ammoniumcarbonat behandelt und alsdann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Dabei krystallisiert er in schönen, langen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 194° haben. Er ist in Wasser leichter löslich als die freie Säure, leicht löslich auch in Alkohol.

Von den Niederschlägen, welche die alkoholische Lösung dieses Esters mit Salzen der Schwermetalle liefert, habe ich die Silberverbindung näher untersucht.

Brombestimmung:

0,2580 g Substanz gaben:

0,2931 g Ag Br	=	48,32 % Br
0,0027 g Ag	=	0,77 % Br
		49,09 % Br

Berechnet für:	Gefunden:
$C_9\ H_8\ Br_2\ O_3$	
49,38 % Br	49,09 % Br.

Silberphenolat des Dibromparaoxybenzoesäure-äthylesters.

$$C_6\ H_2 \begin{cases} Br_2 \\ COO\ C_2\ H_5 \\ O\ Ag \end{cases}$$

Durch den Eintritt von Brom in die Paraoxybenzoesäure erscheint der Säurecharakter bedeutend erhöht. Dies zeigte sich an den basischen Silbersalzen und wird nun auch dadurch bewiesen, dass der Ester befähigt ist, seinen Phenolwasserstoff durch Metalle vertreten zu lassen. Das Silberphenolat erhält man, indem man zur alkoholischen Lösung des Esters Silbernitrat setzt, als einen relativ leichten, weissen in Alkohol und Wasser unlöslichen Niederschlag. Auch diese Silberverbindung ist als Derivat der Dibromsäure lichtbeständig. Von Säuren wird sie sehr leicht zersetzt.

Analyse:

0,25955 g Substanz gaben:

0,11355 g Ag Br

Berechnet für $C_9\ H_7\ Br_2\ O_3\ Ag$:	Gefunden:
25,05 % Ag	25,12 % Ag.

Die Constitution dieser Verbindung ist bestimmt durch den Uebergang in Dibromanissäureester unter der Einwirkung von Jodmethyl.

Dibromanissäureäthylester.

$$C_6\ H_2 \begin{cases} Br_2 \\ O\ C\ H_3 \\ COO\ C_2\ H_5 \end{cases}$$

Ich behandelte 5 gr des eben beschriebenen Silberphenolats vom Dibromparaoxybenzoesäureester in alkoholischer Suspension mit etwas überschüssigem Jodmethyl,

indem ich das Gemisch einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhielt. — Hierauf filtrierte ich vom ausgeschiedenen Jodsilber ab und fällte den Ester aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war die Verbindung rein und zeigte den Schmelzpunkt 88°. — Sie ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Analyse:

0,18575 g Substanz gaben:

0,2072 g Ag Br

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10} H_{10} O_3 Br_2$	
47,33% Br	47,53% Br.

Crespi hat schon früher diesen Dibromanissäureäthylester von der Anissäure ausgehend, erhalten. Aus der Uebereinstimmung der Eigenschaften seines Körpers mit den hier erhaltenen folgt die Identität beider.

Ueberführung der Dibromparaoxybenzoesäure in Gallussäure durch die Natronschmelze.

In ganz analoger Weise, wie die Monobromsäure in Protocatechusäure übergeführt worden ist, musste, abgesehen von einer Atomumlagerung, die Dibromparaoxybenzoesäure die ihr entsprechende Gallussäure liefern.

Die Gallussäure ist auf ganz ähnlichem Wege erhalten worden. So von Lautemann[1]) durch Schmelzen von Dijodsalicylsäure mit Kalihydrat, was übrigens Demole[2]) nicht bestätigt fand; ferner von Barth, Senhofer[3]) aus Dijodparaoxybenzoesäure, Bromprotocatechusäure, Brom-m-Dioxybenzoesäure und Bromveratrinsäure.

Die Darstellung aus Dibromparaoxybenzoesäure gestaltet sich wie folgt: Es werden etwa 30 g dieser Säure mit der berechneten Menge Natronlauge neutralisiert. Ausserdem 175 g Ätznatron mit etwas Wasser in einem Silbertiegel

[1]) Ann. 120. 137.
[2]) B. 7. 1441.
[3]) B. 8. 1484.

auf 160° erhitzt. Die Lösung des Natriumsalzes der Dibromparaoxybenzoesäure wird dann in feinem Strahle eingegossen und die Temperatur unter fortwährendem Umrühren allmälig auf 200—210° gesteigert. Dabei geht die Schmelzung in höchst glatter Weise vor sich. — Der Hauptprozess spielt sich von 170—190° ab, wobei ein bedeutendes Aufschäumen der Schmelzmasse zu beobachten ist. — Diese wird, nachdem die Reaktion vorüber ist, dunkelbraun und leichtflüssig. — Wenn die Masse etwas erkaltet ist, wird sie in Salzsäure eingetragen und die saure Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salzsäure hinterbleibt eine rotbraune Masse, welche ausgeäthert wird. Aus der ätherischen Lösung erhält man alsdann die Gallussäure in charakteristischen Krystallnädelchen, welche noch etwas braun gefärbt sind. — Die Entfärbung gelingt durch mehrmaliges Umkrystallisieren unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen, schneeweissen Substanz entspricht dann vollkommen den über die Gallussäure gemachten Angaben. Es tritt nämlich bei 220° Zersetzung ein, Schmelzen bei 240°. Auch den qualitativen Reaktionen der Gallussäure entspricht sie genau:

Mit Eisenchlorid entsteht ein blauschwarzer Niederschlag, der sich im Überschuss von $Fe_2 Cl_6$ mit grüner Farbe löst. Eisenvitriol giebt zunächst keine Reaktion, aber bei längerem Stehen an der Luft wird die Lösung lasurblau und scheidet zuletzt einen tiefblauen Niederschlag ab. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° entsteht Rufigallussäure. Die Destillation der hier erhaltenen Säure liefert Pyrogallol. — Mit überschüssiger Bleiacetatlösung entsteht das von Liebig[1]) angegebene charakteristische Bleisalz: $C_7 H_2 O_5 Pb_2$, welches sich beim Kochen gelb färbt.

Analyse:

0,3718 g Substanz gaben:
0,660 g CO_2 und 0,1311 g $H_2 O$.

Berechnet für $C_7 H_6 O_5$:	Gefunden:
49,4% C	48,9% C
3,5% H	3,65% H.

[1]) Ann. 26. 128.

Krystallwasserbestimmung:

0,8501 g lufttrockne Substanz gaben beim Erhitzen auf 120—130°:

0,0837 g H_2O ab.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2\{^{(OH)_3}_{COOH} + 1$ aqu	
9,6% H_2O	9,8% H_2O.

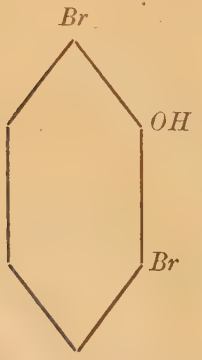
Die Ausbeute an Gallussäure bei dieser Darstellungsmethode beläuft sich auf etwa 65% der Theorie.

Überführung der Dibromparaoxybenzoesäure in Dibromphenol.

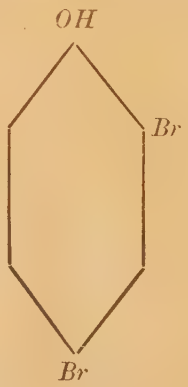
Aus der Dibromparaoxybenzoesäure habe ich nach den beiden, bei der Monobromverbindung angewandten Verfahren Dibromphenol erhalten. — Die Säure wird mit einem kleinen Überschuss von Kalk innig gemengt und aus einer Retorte destilliert. In der Vorlage sammelt sich das Dibromphenol als ölige Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wird dieses Dibromphenol rein erhalten. Es hat den Schmp. 55°.

In gleicher Weise führt hier die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160—180° zum Ziele.

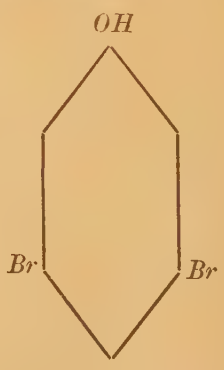
Von den möglichen Dibromphenolen sind drei, durch folgende Formeln bestimmte Verbindungen bekannt:



Schmp. 55—56°



Schmp. 35—36°



Schmp. 76,5°

Von diesen ist die erste, also (v) m-Dibromphenol mit der hier erhaltenen identisch. — Auch hier habe ich diese Identität durch Nitrierung des Dibromphenols bewiesen, worüber weiter unten noch eine Bemerkung Platz finden soll.

Dasselbe Dibromphenol hat Baeyer erhalten bei der Destillation von Tetrabromphtalëin[1]) mit 10 Teilen concentrierter Schwefelsäure:

$$C_{20}\,H_{10}\,Br_4\,O_4 + = C_6\,H_4\,Br_2\,O + C_{14}\,H_6\,Br_2\,O_3.$$

Ferner entsteht es nach Angabe von Möhlau[2]) aus Dibromparaamidophenol bei der Behandlung mit Äthylnitrit.

Es krystallisiert aus Wasser in langen, dünnen, verfilzten Nadeln.

Versuche zur Darstellung einer Tribromparaoxybenzoesäure.

Obgleich bei der energischen Einwirkung von Brom auf Paraoxybenzoesäure in wässriger Lösung so leicht die Bildung des Tribromphenols vor sich geht, so ist doch die Möglichkeit der Entstehung einer Tribromsäure nicht ohne weiteres ausgeschlossen.

Die Versuche, welche zur Darstellung dieser Säure führen sollten, hatten nicht den gewünschten Erfolg, doch will ich hier nicht mit Bestimmtheit entscheiden, ob eine Tribromverbindung existenzfähig ist oder nicht.

Ich habe Brom unter Druck auf Dibromparaoxybenzoesäure einwirken lassen, indem ich beide Substanzen zusammen in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzte. Bei einer Temperatur von 160° konnte ich nur nach sehr langer Zeit eine Einwirkung des Broms bemerken, bei einer Temperatur von 200° und entsprechendem Druck ging aber fast alles Brom in Reaktion. In beiden Fällen musste ich eine Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von Tribromphenol constatieren. Ob aber dabei in geringer Menge auch Tribromparaoxybenzoesäure entstanden ist, kann ich mit Sicherheit deshalb nicht angeben, weil sich diese Verbindung grosser

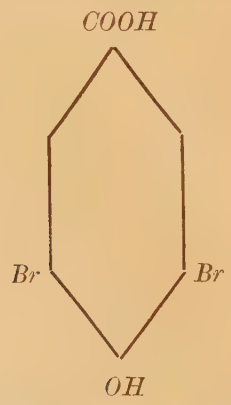
[1]) Ann. 202. 138.
[2]) Ber. 15. 2494.

Unbeständigkeit halber bei den Reinigungsoperationen zersetzt haben konnte.

Ich will nun versuchen aus der Constitution der Paraoxybenzoesäure im Vergleich mit den andern Oxybenzoesäuren, Gründe herzuleiten, welche es wahrscheinlich machen, dass eine Tribromparaoxybenzoesäure nicht existieren kann, oder dass sie andernfalls wenigstens sehr unbeständig sein wird.

Es existieren Tribromverbindungen der Salicylsäure[1]) und der Metaoxybenzoesäure.[2]) — Erstere wurde durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure an der Sonne erhalten, letztere durch Einwirkung von Bromwasser auf Metaoxybenzoesäure.

Die Paraoxybenzoesäure nun bietet ihrer Constitution nach von den 3 isomeren Säuren für die Bildung einer Tribromverbindung die ungünstigsten Verhältnisse. Nimmt man nämlich bei der Einwirkung von Brom eine successive Substitution an, und diese Annahme muss man machen, so handelt es sich bei der Darstellung der Tribromverbindung um die Bromierung einer Säure folgender Constitution:



Einem allgemeinen Gesetze zu Folge würde nun ein drittes Atom Brom beim Eintritt in diese Verbindung geneigt sein, die Stellung der Carboxylgruppe einzunehmen, weil Br : Br in Metastellung tritt. Desshalb erfolgt der Eintritt von Brom nur unter Abspaltung von Kohlensäure.

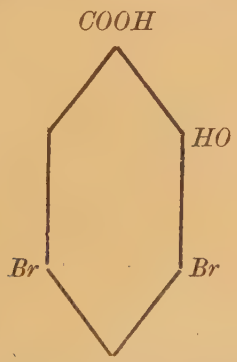
[1]) Cahours.

[2]) Bulletin de la soc. chim de Paris. Werner. 46. 276.

Dagegen scheint mir die Metaoxybenzoesäure am günstigsten für die Bildung einer Tribromverbindung beschaffen zu sein.

Da von dieser Säure keine Mono- und Dibromsubstitutionsprodukte dargestellt sind, kann man mit Sicherheit den Platz für das dritte Bromatom nicht angeben; doch ist zu erkennen, dass nicht mit derselben Bestimmtheit, wie bei der Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure das dritte Atom Brom an die Stelle der Carboxylgruppe gewiesen wird, weil diese eben erwähnte Direction nur von einem in Metastellung dazu stehenden Brom ausgehen kann.

Bei der Salicylsäure handelt es sich um eine Verbindung von folgender Constitution:



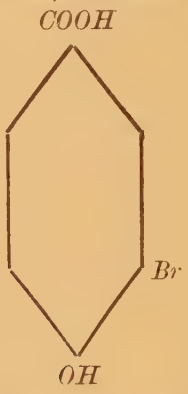
Auch diese scheint mir noch besser für die Bildung einer Tribromverbindung angelegt zu sein als die Dibromparaoxybenzoesäure; denn es bleibt hier dem dritten Brom beim Eintritt in die Verbindung wenigstens noch die Wahl zwischen 2 verschiedenen Stellungen zum Carboxyl.

Damit glaube ich die leichte Tribromphenolbildung beim Bromieren von Paraoxybenzosäure in Gegenwart von Wasser einerseits und das Entstehen einer Tribronmetaoxybenzoesäure bei Einwirkung von Bromwasser auf Metaoxybenzoesäure andererseits erklärt zu haben.

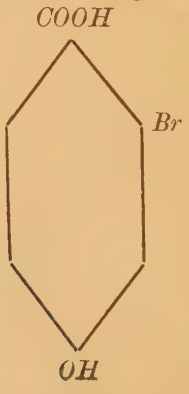
Constitution der durch Einwirkung von Brom auf Paraoxybenzoesäure erhaltenen Produkte.

Die Constitution der hier in Frage kommenden Produkte ist ziemlich klar aus ihren Umsetzungen zu ersehen.

1) Die Monobromparaoxybenzoesäure, welche durch direkten Eintritt von Brom in die Paraoxybenzoesäure resultiert, hat aller Erwartung entsprechend die folgende Constitution:

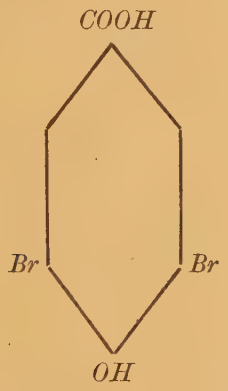


da Brom in Metastellung zum Carboxyl zu treten pflegt. — Dies wird erwiesen durch den Übergang der Monobromparaoxybenzoesäure in o-Bromphenol bei der Abspaltung der Carboxylgruppe, ferner durch die Constitution der Dibromparaoxybenzoesäure, bei deren Bildung Monobromparaoxybenzoesäure als Zwischenprodukt angenommen werden muss. Die Constitution als m-Bromparaoxybenzoesäure ist schliesslich noch durch den Zusammenhang mit der Protocatechusäure gekennzeichnet. Obwohl auf die Überführung unbekannter Verbindungen in solche bekannter Constitution durch alkalische Schmelzprozesse bei der Bestimmung des chemischen Ortes kein grosses Gewicht gelegt werden soll, so ist doch zu behaupten, dass eine Verbindung der Constitution:

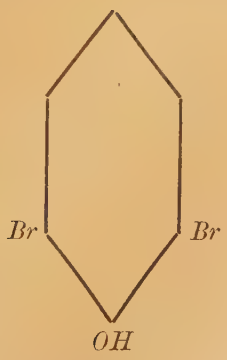


in der Hauptsache keine Protocatechusäure liefern würde, da eher bei derartigen Prozessen aus einer Orthostellung (Br : OH) eine Metastellung resultiert, als umgekehrt.

2) Die Dibromparaoxybenzoesäure, welche durch weitere Einwirkung von Brom auf die Monobromsäure erhalten wird, ist identisch mit der von Balbiano beschriebenen und aus der Dibromanissäure erhaltenen Verbindung. Sie hat also folgende Constitution:



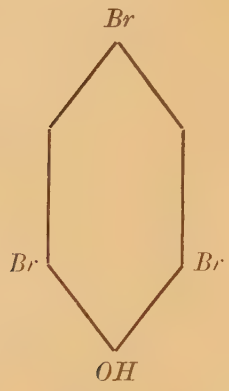
Dieselbe wird gestützt durch den Übergang in das entsprechende Dibromphenol



und durch den Zusammenhang, welcher zwischen der Dibromparaoxybenzoesäure und der Gallussäure besteht.

3) Das bei der Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Wasser aus Paraoxybenzoesäure entstehende Tribrom-

phenol ist das symmetrische, also von folgender Constitution:



Dies geht aus seiner Bildungsweise aus Dibromparaoxybenzoesäure und Brom in Gegenwart von Wasser hervor.

Das dritte Atom Brom, welches substituiert wird, verdrängt die Carboxylgruppe und wird dann infolge des Einflusses der schon vorhandenen Bromatome gezwungen, die Stelle des Carboxyls einzunehmen. — Gerade deshalb ist auch, wie ich gezeigt habe, unter gewissen Bedingungen die Substitution eine so auffallend glatte, weil das eintretende Brom Gelegenheit findet, an der ihm zukommenden Stelle eine Carboxylgruppe zu verdrängen.

Das Tribromphenol habe ich auf dem Wege der Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt. — Es stimmt in seinen Eigenschaften genau mit dem von Körner[1]) beschriebenen überein. Schmp. 93°. Er hat dasselbe durch Einwirkung von Brom auf Phenol erhalten.

Derivate der Bromparaoxybenzoesäuren, welche durch Nitrierung erhalten werden.

Die Nitrierung der Bromparaoxybenzoesäuren habe ich unternommen, weil sie eine neue Nitro- und Amidobromoxybenzoesäure, sowie ein neues Nitro- und Amidobromphenol zu liefern versprach.

[1]) Ann. 137. 208.

Mononitromonobromparaoxybenzoesäure.

$$C_6 H_2 \begin{cases} NO_2 \\ Br \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

Die Nitrierung der Monobromparaoxybenzoesäure lässt sich in äusserst glatter Weise folgendermaassen durchführen:

Zur eisessigsauren Lösung der Bromsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur ein grosser Überschuss concentrierter Salpetersäure gesetzt. Nach einigem Stehen erwärmt sich die Flüssigkeit auf etwa 30—40°, bei welcher Temperatur eine schwache Gasentwicklung eintritt. Diese zeigt das Ende des Nitrierungsprozesses an, indem von diesem Augenblicke an eine Zerstörung der Carbonsäure eintritt. — Um weitere Zersetzung zu vermeiden, wird jetzt das Reaktionsprodukt schnell in kaltes Wasser gegossen, wobei die Nitrobromparaoxybenzoesäure als gelber Niederschlag ausfällt.

Die Ausbeute an dieser Säure ist eine ausserordentlich befriedigende und entspricht bei vorsichtiger Führung des Prozesses nahezu der theoretischen.

Die Nitrobromparaoxybenzoesäure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich diese Säure in Form schwach gelb gefärbter, feiner Nadeln, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, einen bitteren Geschmack besitzen und bei 236° schmelzen.

Die nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

$s = 0.3040$ g; $v = 13{,}2$ cc; $t = 6°$ C.
$b = 747{,}9$ mm

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_4 Br N O_5$	
5,34 % N	5,22 % N.

Die Nitrobromparaoxybenzoesäure ist eine starke Säure und liefert charakteristisch gefärbte Salze.

Sie löst sich unter Kohlensäureentwicklung in Ammoniumcarbonatlösung mit orangeroter Farbe. Beim Eindampfen der Lösung krystallisiert das Ammonsalz in Form roter

Nädelchen aus. — Indem ich die verdünnte alkoholische Lösung der Nitrosäure mit Bleiacetat versetzte, erhielt ich einen orangefarbigen Niederschlag des Bleisalzes, der im Wasser ziemlich unlöslich ist.

In der Lösung des Ammonsalzes der Nitrosäure bringt Silbernitratlösung einen roten Niederschlag hervor, welcher sich am Licht rotbraun färbt; Eisenchlorid fällt rotbraune, ganz unlösliche Flocken des Eisensalzes.

Nitrobromparaoxybenzoesäureäthylester.

$$C_6 H_2 \begin{cases} HO \\ NO_2 \\ Br \\ COO\ C_2 H_5 \end{cases}$$

Der von mir auf die oben angegebene Weise erhaltene Äthylester der Bromparaoxybenzoesäure wurde analog der freien Säure der Nitrierung unterworfen. Die Einwirkung der Salpetersäure geht bei einer Temperatur von etwa 30° von statten. Hier ist eine Zerstörung der Carbonsäure beim Nitrieren weniger zu befürchten, wie bei der freien Säure. Das Ende der Reaktion wird an einer plötzlich eintretenden Rotfärbung erkannt. Das Reaktionsprodukt wird dann in kaltes Wasser gegossen. Ich erhielt so den Äthylester der Nitrosäure zunächst als Öl, welches aber sehr schnell zu gelben Krystallen erstarrte. Schon nach einmaligem Umkrystallisieren war der Schmelzpunkt dieses Esters constant: 102,5° C.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in schönen, gelben Nadeln. In kaltem Wasser ist er sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Äther, sowie in Eisessig. Die alkoholische Lösung bringt zum Unterschied von der der freien Nitrosäure mit Salzen der Schwermetalle keine Niederschläge hervor.

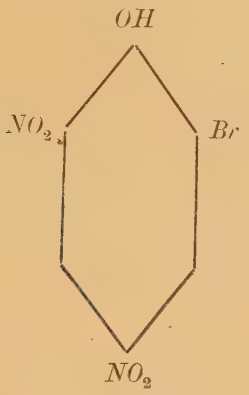
Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

s = 0,4160 g; v = 18,3 cc; t = 14° C
b = 741 mm

Berechnet für $C_9 H_8 N Br O_5$:	Gefunden:
4,83 % N	5,16 % N.

Dinitrobromphenol.

$$C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\ Br\\ OH\end{cases} =$$



Bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromparaoxybenzoesäure bildet sich unter Abspaltung von Kohlensäure das von Körner[1]) dargestellte Dinitrobromphenol, welchem die oben angegebene Formel zukommt.

Ich löste Nitrobromparaoxybenzoesäure in Eisessig und erhitzte die Lösung mit einer überschüssigen Menge Salpetersäure. — Nachdem die Kohlensäureentwickelung vorüber war, wurde das Dinitrobromphenol mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Der Nitrierungsprozess verläuft äusserst glatt; denn das Reaktionsprodukt wird sofort rein erhalten und zeigt den genauen Schmelzpunkt 118,5° und die Eigenschaften des Körner'schen Produktes. — Der glatte Ersatz der Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe erklärt sich durch die von Bender[2]) in einer Abhandlung über die Naphtolsulfosäuren hervorgehobene Thatsache, dass der Eintritt der Nitrogruppe dann besonders leicht von statten geht, wenn diese Gelegenheit findet, an der ihr zukommenden Stelle andere Substituenten zu verdrängen.

Ausser der Bildungsweise des o-Brom-o-p-Dinitrophenols beim Nitrieren von o-Bromphenol (Körner) existieren eine Menge anderer Bildungsweisen. Ich erwähne davon folgende:

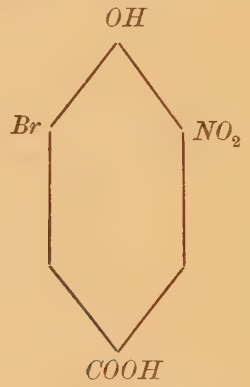
---

[1]) J. 1875. 337.
[2]) Ber. 22. 994.

Beim Bromieren von o-p-Dinitrophenol, beim Nitrieren der zweifach gebromten p-Phenolsulfonsäure[1]) und diejenige aus Tribromphenol mit Salpetersäure.[2])

Das o-p Dinitro-o-Bromphenol krystallisiert aus Alkohol in gelben Prismen, ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

Die Bildung dieses Dinitrobromphenols aus der Nitrobromparaoxybenzoesäure bestimmt die Constitution der letzteren vollkommen eindeutig. — Es kommt dieser Nitrosäure demnach folgende Constitution zu:



Amidobromparaoxybenzoesäure.

10 g Nitrobromparaoxybenzoesäure wurden in etwa 200 cc rauchender Salzsäure suspendirt, zum Kochen erhitzt und allmälig 25 g $Sn\,Cl_2$ (kleiner Ueberschuss) eingetragen. Nach einiger Zeit trat Entfärbung ein, wobei die Nitrosäure gleichzeitig in Lösung ging. Gegen Ende des Reduktionsprozesses erschienen an ihrer Stelle feine seidenglänzende Nadeln, welche das Chlorhydrat der Amidobromparaoxybenzoesäure darstellen:

$$C_6H_2 \begin{cases} Br \\ NH_2 . \; H\,Cl \\ OH \\ COOH \end{cases}$$

[1]) Armstrong. Brown. Soc. [2] 10. 857.
[2]) Armstrong. Harrow. J. 1876. 448.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure unter Zugabe von etwas Thierkohle, welche eine schwache Färbung sofort entfernte, erhielt ich diese Verbindung rein.

Das salzsaure Salz der Amidobromparaoxybenzoesäure ist leicht löslich in Wasser oder verdünntem Alkohol, fast unlöslich in kalter concentrierter Salzsäure. — Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung, was sie als Derivat eines o-Amidophenols charakterisiert.

Die nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

s = 0,3394 g; v = 15,5 cc; t = 19° C.
b = 756 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_7 Br N O_3 Cl$	
5,24 % N	5,22 % N.

Aus dem Chlorhydrat erhielt ich in der bekannten Weise mit Ammoniak und Essigsäure die freie Amidosäure:

$$C_6 H_2 \begin{cases} Br \\ OH \\ NH_2 \\ COOH \end{cases}$$

Sie krystallisiert ebenfalls in schwachen, nadelförmigen Krystallen, welche sich an der Luft bald rosa bis braun färben, ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich diese Amidosäure rein. — Einen Schmelzpunkt konnte ich nicht feststellen, da sich die Substanz bei 250° unter gänzlicher Verkohlung zersetzt.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der sich äusserst rasch schwärzt; Bleiacetat giebt einen weissen, Eisenchlorid einen schwarzbraunen Niederschlag.

Stickstoffbestimmung:

s = 0,2991 g; v = 16,1 cc; t = 17° C.
b = 744 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7 H_6 Br NO_3$	
6,03 %	6,14 % N.

Diazobromparaoxybenzoesäure.

$$C_6H_2 \begin{cases} Br \\ N=N \\ COO \\ OH \end{cases}$$

Die Diazotierung führte ich in der Weise aus, dass ich in die wässrige Lösung der salzsauren Amidosäure unter Eiskühlung salpetrige Säure einleitete. — Nach kurzer Zeit erhielt ich eine Abscheidung mikroskopisch kleiner, gelber Krystalle und bald erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher die freie Diazobromparaoxybenzoesäure repräsentiert. Die qualitative Probe der gereinigten Säure auf Chlor ergab ein negatives Resultat.

Die Diazosäure ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und verpufft beim Erhitzen ziemlich stark.

Sie liefert mit den beiden Naphtolen, sowie mit Resorcin rote Azofarbstoffe.

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

$s = 0{,}34575$ g; $v = 34{,}8$ cc; $t = 17°$ C.
$b = 731$ mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_7H_3O_3BrN_2$	
11,52 %	11,3 % N.

Es sei mir gestattet, kurz noch einige Versuche zu erwähnen, welche ich angestellt habe, um diese Diazosäure in Bromprotocatechusäure, in Dibrom- und Monobromparaoxybenzoesäure nach den Reaktionen von P. Griess überzuführen.

Die Versuche wurden teils genau nach den üblichen Methoden, teils mit geringen Abänderungen ausgeführt.

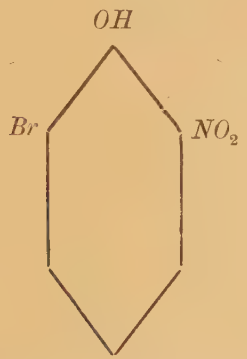
Die erwähnten, wenig glatt verlaufenden Reaktionen der Diazoverbindungen gaben im vorliegenden Falle ganz unbefriedigende Resultate.

In einzelnen Fällen trat vollkommene Verharzung ein, in anderen konnte neben einer sehr reichlichen Harzbildung die in geringer Menge eingetretene Bildung der entsprechenden

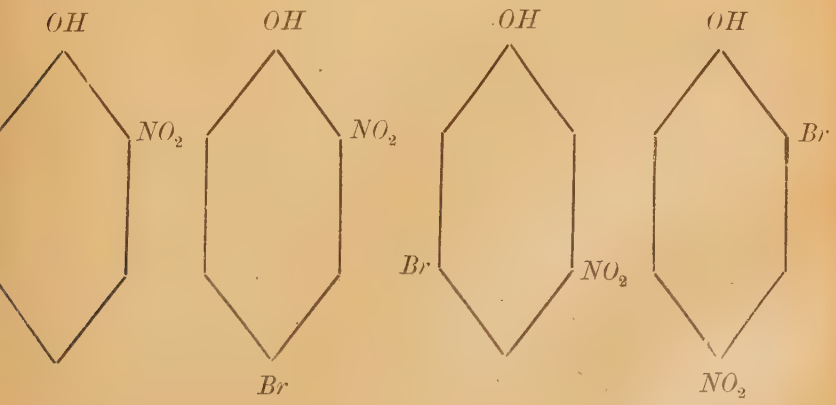
Bromphenole constatiert werden. In gleicher Weise misslang die Darstellung eines Perbromids, welche durch Einwirkung von Br in Bromwasserstoffsäure zu bewerkstelligen versucht wurde. Unter Entwickelung von Stickstoff und Kohlensäure trat Bildung von Tribromphenol ein.

Zur grossen Unbeständigkeit der Diazosäure gesellt sich die unangenehme Eigenschaft, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich zu sein. — Ich habe deshalb von weiterer Untersuchung dieser Verbindung abgesehen.

o-Nitro-o-Bromphenol.



Von den theoretisch möglichen Nitrobromphenolen sind bis jetzt die durch folgende Constitutionsformeln bestimmten dargestellt worden:



Es sind gut krystallisierende, gelbe Substanzen zumeist, welche mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser schwer löslich, leicht löslich sind in Alkohol, Äther oder Chloroform.

Die Zersetzung der Nitrobromparaoxybenzoesäure liefert ein neues Nitrobromphenol, und zwar das o-Nitro-o-bromphenol.

Ich erhitzte zur Gewinnung desselben Nitrobromparaoxybenzoesäure mit der ungefähr zehnfachen Menge Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 180—200° — Nach achtstündiger Einwirkung des Wassers war Kohlensäure-Abspaltung zu constatieren: doch war gleichzeitig ein grosser Teil verharzt. — Nach einer grösseren Anzahl von Versuchen fand ich als günstigste Bedingungen für die Bildung dieses Phenols ein schnelles Erhitzen auf 200°, während 3—4 Stunden: doch konnte auch dann die Ausbeute nicht als befriedigend bezeichnet werden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen behandelt, wobei das Nitrobromphenol sehr leicht übergeht und sich als fast unlöslich in Wasser in gelben krystallinischen Aggregaten in der Vorlage abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert erhielt ich dieses Nitrobromphenol in Form feiner gelber Nadeln, die den Schmelzpunkt 68° haben.

Elementaranalyse:

0,33395 g Substanz gaben:
0,0603 g H_2O und 0,40035 g CO_2

Berechnet für: $C_6H_4BrNO_3$	Gefunden:
H = 1,83 %	H = 2,00 %
C = 32,02 %	C = 32,70 %.

Die nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Werthe:

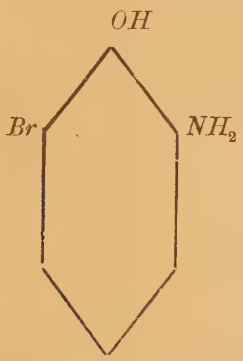
s = 0,44165; v = 23,8 cc; t = 16,5° C.
b = 755,5 mm.

Berechnet für: $C_6H_4BrNO_3$	Gefunden:
6,42 % N	6,37 % N.

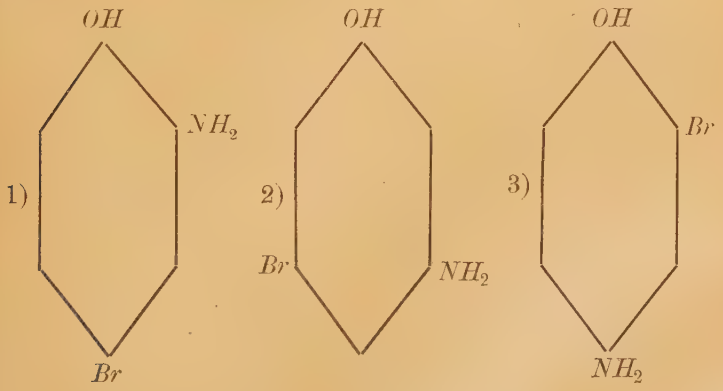
Das o-Nitro-o-bromphenol ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung, Bleiacetat erzeugt

einen orangefarbigen Niederschlag des Bleisalzes, welches in Wasser schwer löslich ist und aus der heissgesättigten Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln krystallisiert. — Das Silbersalz ist rot gefärbt, schwer löslich in Wasser und krystallisiert ebenfalls in schwachen Nadeln. Relativ schwer löslich ist auch das in gelben Nadeln krystallisierende Ammonsalz des o-Nitro-o-bromphenols.

O-Brom-o-Amidophenol.



Drei den Nitrobromphenolen entsprechende Amidobromphenole sind bisher durch Reduktion der ersteren dargestellt worden:



[1]) Schütt. J. pr. [2] 32. 61.
[2]) Lindner Ber. 18. 612.
[3]) Höltz. J. pr. [2] 32. 65.

Darstellung des o-Brom-o-Amidophenols.

Durch Reduktion des o-Brom-o-nitrophenols gewinnt man ein neues Bromamidophenol.

Die Reduktion lässt sich äusserst glatt mit $Sn\ Cl_2$ in salzsaurer Lösung vornehmen. Ich erhitzte zu diesem Zwecke das Nitrophenol mit einem Überschuss von Zinnchlorür in Salzsäure bis völlige Lösung und Entfärbung eingetreten war. Beim Erkalten schied sich alsbald eine glänzende, blättrige Krystallmasse aus. — Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure erwies sich dieselbe als zinnfrei und konnte als Chlorhydrat des o-Brom-o-amidophenols erkannt werden:

$$C_6\ H_3 \begin{cases} NH_2\ HCl \\ Br \\ OH \end{cases}$$

Eine nach Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

s = 0,27875; v = 15,15 cc; t = 16° C.
b = 737,5 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6\ H_7\ Br\ NO\ Cl$	
6.24% N	6,26% N.

Das salzsaure Bromamidophenol krystallisiert in glänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter Salzsäure. Es giebt mit Eisenchlorid die den salzsauren Salzen der o-Amidophenole charakteristische Rotfärbung.

Aus dem Chlorhydrat habe ich die freie Base

$$C_6\ H_3 \begin{cases} OH \\ Br \\ NH_2 \end{cases}$$

erhalten, indem ich die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzte und mit Essigsäure ansäuerte.

Es krystallisiert alsdann nach einiger Zeit das Bromamidophenol in gut ausgebildeten, stark glänzenden Blättchen des hexagonalen Systems aus. — In seinen Reaktionen hat es viel Ähnlichkeit mit der Amidobromparaoxybenzoesäure.

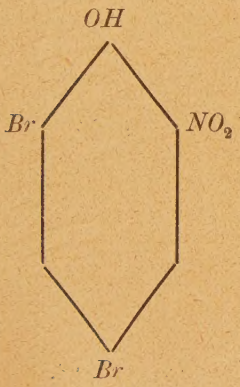
o-Brom-o-amidophenol ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Sehr charakteristisch ist der durch Eisenchlorid erzeugte dunkelbraune Niederschlag. — Silbernitrat fällt das o-Brom-o-amidophenolsilber als einen weissen Niederschlag, der sich fast momentan schwärzt.

o-Brom-o-Amidophenol schmilzt bei 87,5° C.

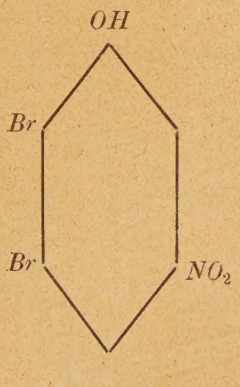
Einwirkung von Salpetersäure auf Dibromparaoxybenzoesäure.

Ebensowenig wie die Dibromsäure befähigt ist, ein drittes Atom Brom in sich aufzunehmen, gelingt die Darstellung einer Nitrodibromparaoxybenzoesäure. — Unter der Einwirkung von Salpetersäure erwartete ich hier die Bildung eines Dibromnitrophenols.

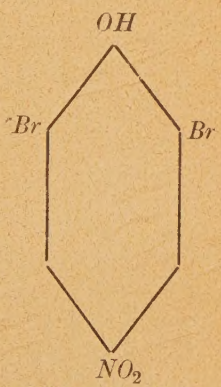
Von den isomeren Dibromnitrophenolen sind die bekannten durch folgende Formeln charakterisiert:



Schmp. 117,5° C.



Schmp. 91° C.



Schmp. 141° C.

Die letzte der hier angegebenen Verbindungen müsste beim Nitrieren der Dibromparaoxybenzoesäure resultieren.

Da bei gewöhnlicher Temperatur Salpetersäure auf die eisessigsaure Lösung der Dibromparaoxybenzoesäure nicht einwirkt, erhitzte ich bis Kohlensäureentwickelung eintrat. — Das Reaktionsprodukt fällte ich, nachdem diese vorüber war, mit Wasser und erhielt eine Abscheidung von gelben Flocken, welche nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 118,5° C. zeigten. — Dieser Schmelzpunkt, sowie die

übrigen Eigenschaften der Verbindung liessen vermuten, dass kein Dibromnitrophenol gebildet worden sei, sondern ein Dinitrobromphenol. Durch die Stickstoffbestimmung wurde dies bestätigt:

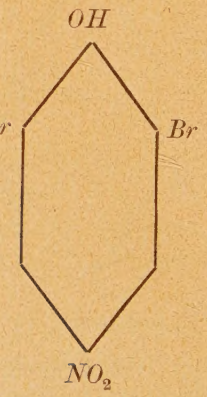
s = 0,4015 g; v = 36,25 cc; t = 18° C.
b = 759 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_3 O_5 Br N_2$	
10,64 % N	10,65 % N.

Es wird also hier ein Atom Brom durch die Nitrogruppe ersetzt und es entsteht dasselbe Dinitrobromphenol, welches bei stärkerer Einwirkung von Salpetersäure auf Monobromparaoxybenzoesäure resultiert.

Dies ist ein häufig beobachteter Vorgang und hat ein vollkommenes Analogon in der Bildung von Dinitrobromphenol beim Nitrieren von Dibrom-p-phenolsulfonsäure.[1])

Dibromnitrophenol.



Da mir die Darstellung des o-o-Dibrom-p-Nitrophenols aus der Dibromparaoxybenzoesäure nicht gelungen war, versuchte ich dieselbe durch vorsichtige Nitrierung des aus der Dibromparaoxybenzoesäure auf angegebenem Wege erhaltenen o-o-Dibromphenols zu bewerkstelligen. Dasselbe wurde deshalb in Eisessig gelöst und bei Eiskühlung Salpetersäure

[1]) Armstrong. Brown. Soc. [2] 10. 857.

zugetröpfelt. Nach einiger Zeit der Einwirkung verdünnte ich das Nitrierungsgemisch mit Wasser, was die Abscheidung eines gelb gefärbten Nitroproduktes zur Folge hatte. — Dieses wurde wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, und es zeigten dann die Krystalle die Eigenschaften des o-o-Dibrom-p-nitrophenols mit dem Schmelzpunkt 142°.

Dieselbe Verbindung wurde früher schon nach verschiedenen Methoden dargestellt, und zwar von Post und Brakebusch[1]) beim Bromieren von p-Nitrophenolsulfonsäure, von Armstrong und Brown[2]) beim Nitrieren zweifach gebromter p-Phenolsulfonsäure. — Ferner erwähnen Lellmann und Grothmann[3]) dieselbe in ihrer Abhandlung über die Nitrobromsalicylsäure und haben sie bei der Bromierung der beiden m-Nitrosalicylsäuren erhalten.

Bei der Nitrierung des Tribromphenols bildet sich nach den Angaben von Armstrong und Harrow[4]) ebenfalls o-o-Dibrom-p-nitrophenol.

[1]) Ann. 205. 94.
[2]) Soc. [2] 10. 857.
[3]) Ber. 17. 2731.
[4]) J. 1876. 448.

Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. S. Technischen Hochschule ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Hofrat Prof. Dr. R. Schmitt für die mir jederzeit gewährte thatkräftige Unterstützung herzlichst zu danken.